

AB

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-002921

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl.

C01G 45/00  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 06-137037

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 20.06.1994

(72)Inventor : IWATA HIDEKAZU  
MORI TAKASHI  
YOSHIO MASAYUKI

(54) LITHIUM-MANGANESE DOUBLE OXIDE, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium-manganese double oxide useful as a positive electrode material of a lithium secondary battery having high working range, large discharging capacity and cycling stability, its production process and a lithium secondary battery having high output and high energy density and produced by using the lithium-manganese double oxide as the positive electrode.

CONSTITUTION: This lithium-manganese double oxide has a spinel structure composed of Li, Mn and O and is expressed by the formula  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_y$  [ $1.0 < x < 1.6$ ;  $4.0 < y < 4.8$ ;  $(8/3 + 4/3 \times x) < y < (4.0 + 1/2 \times x)$ ]. The lithium-manganese double oxide is used as a positive electrode of a secondary battery.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-2921

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 45/00				
H 0 1 M 4/02	C			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-137037

(22) 出願日 平成6年(1994)6月20日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 岩田 英一

山口県新南陽市宮の前2丁目6番10号

(72) 発明者 毛利 隆

山口県光市虹ヶ浜2丁目9番27号

(72) 発明者 芳尾 真幸

佐賀県佐賀市本庄町大字本庄592番地29

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガ複合酸化物およびその製造方法並びにその用途

(57) 【要約】

【目的】 リチウム二次電池用の正極材料として、高い作動領域、多い放電容量およびサイクル安定性もつリチウム二次電池用リチウムマンガ複合酸化物およびその製造方法を提供し、さらに、このリチウムマンガ複合酸化物を正極に用いた、高出力、高エネルギー密度なりチウム二次電池を提供する。

【構成】  $Li_xMn_yO_z$  および  $O$  からなるスピネル構造であり、式  $Li_xMn_yO_z$  (但し、式中  $x$  は  $1.0 < x < 1.6$ 、 $y$  は  $4.0 < y < 4.8$  であり、かつ、 $(8/3 + 4/3 \times x) < y < (4.0 + 1/2 \times x)$  である。) と表わせるリチウムマンガ複合酸化物及びそのリチウムマンガ複合酸化物を正極に用いることを特徴とするリチウム二次電池。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】Li、MnおよびOからなるスピネル構造であり、式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ （但し、式中xは $1.0 < x < 1.6$ 、yは $4.0 < y < 4.8$ であり、かつ、 $(8/3 + 4/3 \times x) < y < (4.0 + 1/2 \times x)$ である。）と表わせるリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項2】請求項1に記載のリチウムマンガン複合酸化物において、xは $1.0 < x < 1.6$ 、yは $4.0 < y < 4.6$ であり、かつ、 $(8/3 + 4/3 \times x) < y < (3.8 + 1/2 \times x)$ であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項3】請求項1に記載のリチウムマンガン複合酸化物において、BET比表面積が $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項4】立方晶の結晶a軸長が $8.24$ オングストローム以下である請求項1記載のリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項5】請求項4に記載の結晶a軸長が $8.21 \sim 8.24$ オングストロームの範囲の値であることを特徴とする請求項4記載のリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項6】結晶子径が $300$ オングストローム以上である請求項1～4記載のリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項7】Mn化合物とLi化合物を混合し、 $500^\circ\text{C}$ 以下2時間以上熱処理し、再度混合した後、さらに、 $850^\circ\text{C}$ 以下で熱処理を行うことを特徴とする請求項1～6に記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項8】請求項7に記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、Mn化合物のBET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項9】正極活物質として請求項1～6項記載のリチウムマンガン複合酸化物を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】請求項9に記載のリチウム二次電池において、作動電位が $3.5 \sim 4.2 \text{ V}$ であることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリチウム二次電池用リチウムマンガン複合酸化物およびその製造方法並びにその用途に関するものである。

【0002】マンガン酸化物は、電池活物質として、古くから使用されている材料であり、マンガンとリチウムの複合物質であるリチウムマンガン複合酸化物は、近年、リチウム二次電池用活物質として注目されている材料である。

【0003】また、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度な電池として、その実用化が期待されている新型二次電池である。

【0004】

2

【従来の技術】リチウム二次電池用の正極材料は、電圧作動領域が高いこと、高放電容量であることおよびサイクル安定性が高いことが求められ、Liと各種金属、例えば、Co、Ni、Mn等、の複合酸化物が検討されている。

【0005】リチウムとマンガンの複合酸化物である、スピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、放電時に $4 \text{ V}$ 付近および $3 \text{ V}$ 付近に平坦部分のある二段放電を示すことが知られ、 $4 \text{ V}$ 付近の作動領域で可逆的にサイクルさせることができれば、高いエネルギーを取り出すことが期待できるため、正極活物質として有望と考えられている。

【0006】しかし、この $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、充放電を繰り返すと放電容量が著しく低下するためサイクル特性に問題があった。つまり、従来の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を $4.5 \text{ V} \sim 3.5 \text{ V}$ の作動領域で使用した場合、放電容量が、数10サイクルで初期の50%程度以下まで低下するという問題である。

【0007】この問題を解決するために、正極活物質として、

①特開平2-270268号公報では、

 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  ( $1.025 \leq x \leq 1.185$ )

②特開平6-111819号公報では、

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )と $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の複合粉末が提案されているが、本発明者らの検討によれば、十分な性能を示すものではなかった。又、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ や $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 等の新しいリチウムマンガン複合酸化物がリチウム二次電池用正極活物質として提案されている(J. Electrochem. Soc., vol. 139, No. 2, p. 363-366 (1992))。しかしながら、このリチウム二次電池でも、作用電圧が約 $3.0 \text{ V}$ であり、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用する $4 \text{ V}$ 級のリチウム二次電池は現在迄、実現されていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウム二次電池用の正極材料として、サイクル安定性の改善されたリチウム二次電池の正極用リチウムマンガン複合酸化物およびその製造方法を提供することにある、このリチウムマンガン複合酸化物を正極に用いて高出力、高エネルギー密度なリチウム二次電池、特に $4 \text{ V}$ 級のリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、Li、MnおよびOからなるスピネル構造であり、式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ （但し、式中xは $1.0 < x < 1.6$ 、yは $4 < y < 4.8$ であり、かつ、 $(8/3 + 4/3 \times x) < y < (4 + 1/2 \times x)$ である。）と表せるリチウムマンガン複合酸化物がサイクル安定性のよいリチウム二次電池用リチウムマンガン複合酸化物であること、およびその製造方法、並びに、該リチウムマン

ガン複合酸化物を正極に用いた電池が、高出力、高エネルギー密度なりチウム二次電池であることを見だし本発明を完成した。

【0010】

【作用】以下、本発明を具体的に説明する。

【0011】本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、Li、MnおよびOからなるスピネル構造であることを必須とする。スピネル構造以外の結晶相、例えば、 $Mn_2O_3$ および $Li_2MnO_3$ 等が含まれると放電容量および電圧作動領域が低下し、高いエネルギーを得ることが難しい。

【0012】本発明の化合物は、式 $Li_xMn_2O_y$ （但し、式中xは $1.0 < x < 1.6$ 、yは $4.0 < y < 4.8$ であり、かつ、 $(8/3 + 4/3 \times x) < y < (4.0 + 1/2 \times x)$ である。）と表される。

【0013】これは必ずしも明かではないが、本発明のリチウムマンガン複合酸化物はスピネル構造の $LiMn_2O_4$ 、 $Li_4Mn_5O_{12}$ および $Li_2Mn_4O_9$ の複合物であり、そのため、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、含まれるMn元素の酸化数が+3.5価より高く、かつスピネル構造単相であるので、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_4Mn_5O_{12}$ および $Li_2Mn_4O_9$ の単相より高性能であると推定している。

【0014】該Xの値が1.0より小さいと $Mn_2O_3$ が生成しやすい、1.6より大きいと $Li_2MnO_3$ 相が生成しやすく、いずれもスピネル構造単相でなくなり、好ましくない。

【0015】該xの値は $1.0 < x < 1.3$ が好ましく、 $1.0 < x < 1.2$ がより好ましい。

【0016】該yの値が4以下では、構造中の $Mn^{3+}$ の量が多く、スピネル構造の安定性が悪くなり、サイクル特性が低下する。

【0017】さらに、該yの値が $(8/3 + 4/3 \times x) < y < (4.0 + 1/2 \times x)$ を満たすことを必須とする。

【0018】該条件を満たさない場合は、やはり、スピネル構造の安定性が悪くなり、サイクル安定性が発現されない。

【0019】この中で、yは $4.0 < y < 4.6$ であり、かつ、 $(8/3 + 4/3 \times x) < y < (3.8 + 1/2 \times x)$ であるのが、放電容量の面から好ましい。

【0020】また、本発明のリチウムマンガン複合酸化物はそのBET比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが必須であり、 $3\text{m}^2/\text{g}$ で以上であることが好ましい。

【0021】何故ならば、該比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると表面での主にLiと電子の移動が悪くなり、放電容量が少なくなる、高エネルギー密度放電をおこなった場合に構造破壊の原因となるなど電池性能を低下させる恐れがある為である。

【0022】さらに、本発明のリチウムマンガン複合酸

化物のスピネル構造は、JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards) カード35-782

( $LiMn_2O_4$  Lithium Manganese Oxide Cubic a:8.24762(16)) の立方晶のスピネル構造の $LiMn_2O_4$ と同様のX線回折パターンを示すが、立方晶の結晶a軸長が8.24オングストローム以下であることが必須であり、8.21~8.24オングストロームの範囲の値が好ましい。

【0023】該a軸長が8.24オングストロームより大きいとサイクル安定性が低下する。

【0024】この理由は必ずしも明かではないが、該a軸長が8.24オングストロームより大きい場合は、リチウムマンガン複合酸化物中に含まれる $Mn^{3+}$ が多いため結晶の安定性が低下するものと推定している。

【0025】反対に、結晶a軸長が8.21オングストローム以下になると、スピネル構造の歪みが大きくなり、返って、サイクル安定性の低下の原因となる。

【0026】尚、本発明の結晶a軸長の決定は、 $2\theta = 15 \sim 80^\circ$ のX線粉末回折パターンのデータをWPPD法 (Whole-Powder-Pattern Decomposition Method) により決定した。

【0027】さらに、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は結晶子径が300オングストローム以上であることを必須とする。

【0028】尚、本発明において結晶子径は、最大強度を示すピークの半値幅よりScherrerの式を用いて結晶子径を求めた。

【0029】該結晶子径が300オングストロームよりも小さいと結晶の発達が悪く、4V付近に平坦部をもつスピネル構造の特性が発揮されにくい。

【0030】前述のような本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、従来技術では得ることが難しかった。これは、従来技術では、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を得るために高温で合成する必要があったからである。高温で合成を行った場合には、Liの損失、または、 $Mn_3O_4$ 相の生成があり、目的とするものが得られ難かったからである。

【0031】本発明者等は、前述のリチウムマンガン複合酸化物を製造するにあたり、Mn化合物とLi化合物を混合し、500℃以下2時間以上熱処理し、再度混合した後、さらに、850℃以下で熱処理を行うことにより、 $Mn_2O_3$ を生成させることなく、チウムマンガン複合酸化物を製造できることを見いだした。

【0032】まず、本発明のMn化合物としては、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、 $Mn_2O_3$ 、 $MnOOH$ および $Mn_3O_4$ 等のMn酸化物、水酸化物および酸化水酸化物が好適に使用できる。本発明のMn酸化物、水酸化物および酸化水酸化物はBET比表面積は、通常の $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下の表面積を有する市販のMn化合物を使用することが可能となる。

【0033】又、このBET比表面積は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。何故ならば、該比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、Li塩との混合が悪く、生成物が不均一になり、さらに、生成物のBET比表面積が小さくなりすぎるためである。

【0034】本発明では、合成時に $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を生成させず合成を行うが、原料に $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 等の低い酸化度のMn化合物を使用しても、本発明の合成法によれば熱処理段階で高酸化状態にする事が可能であるため、Mn原料として前記低酸化状態のMn化合物が使用できるが、Mn化合物としてMnの価数が平均で3.5価以上であるものがより好ましい。

【0035】本発明のLi化合物としては、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 等のLi塩が例示され、水和物、無水物のいずれを用いても特に問題はないが、本発明の製造温度条件から、Li塩単独で $500^\circ\text{C}$ 以下で熔融する、または、 $850^\circ\text{C}$ 以下で分解する特性を持つLi塩が好ましい。

【0036】ついで、本発明では前記のMn化合物とLi化合物を混合する。混合は通常の方法でよく、両原料を乾式混合する、Li塩水溶液中にMn化合物を懸濁させた後、該懸濁液を乾燥する、または、ボールミルで粉砕混合するなど均一に混合できる方法であればよい。

【0037】本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法においては、前記のMn化合物とLi化合物を混合し、 $500^\circ\text{C}$ 以下2時間以上熱処理し、再度混合した後、さらに、 $850^\circ\text{C}$ 以下で熱処理を行うことを必須である。この方法によれば、途中で $\text{Mn}_2\text{O}_3$ が生成しない。この製造方法において、 $500^\circ\text{C}$ 以下の熱処理後の再度の混合を実施する理由は、熱処理時の均一性を向上させ、所望のリチウムマンガン複合酸化物が得られるからである。

【0038】二回目の熱処理温度が $500^\circ\text{C}$ より低いと生成物がスピネル型の結晶構造とならず、結晶子径が小さいものとなる、または、結晶性が悪くなり、生成物の放電容量が低下するなど好ましくない。

【0039】逆に、二回目の熱処理温度が $850^\circ\text{C}$ より高いとMn元素が還元されやすく、酸化度が低くなり、a軸長も大きくなるか、又は、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 相が生成しやすくなりスピネル構造単相を得るのが難しくなり、サイクル特性が低下する。

【0040】又、生成物の粒子の焼結反応が進み、BET比表面積が低くなり、放電容量が少なくなるなど、生成物の電池性能が低下する。

【0041】本発明の二回目の熱処理温度は $550\sim 750^\circ\text{C}$ であるのが好ましい。

【0042】本発明では、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を生成させないことが必須であり、 $500^\circ\text{C}$ 以下で2時間以上熱処理し、さらに $850^\circ\text{C}$ 以下で熱処理を行う、少なくとも2段の熱処理を行うことにより、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を生成させず合成が達

成できる。

【0043】これは、Mn化合物とLi化合物を混合し、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ が生成する温度以下で熱処理することにより、LiがMn酸化物に吸着した状態のような前駆体を生成するため、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ が生成しないのではないかと推定している。

【0044】さらに、Li塩が $500^\circ\text{C}$ 以下で熔融するか、または、 $750^\circ\text{C}$ 以下で分解する特性を持つLi塩の場合、各温度付近で2時間以上保持する3段の焼成を行うのが特に好ましい。

【0045】前記多段熱処理は、連続して熱処理しても、単独に各温度で行ってもよく、各温度で熱処理後、混合するのが均一性を向上させるために好ましく、連続して熱処理する場合には、ロータリーキルンなどを用いれるのが好ましい。

【0046】前記熱処理の保持時間は各々1～50時間が好ましい。この保持時間が1時間未満では、熱処理により均一のものを得ることが難しくなり、50時間より長くするのは、効果がなく経済的ではない。

【0047】本発明で熱処理を行う場合の昇降温速度は1時間当たり $10\sim 500^\circ\text{C}$ 程度から適時選択すれば良い。

【0048】本発明の焼成雰囲気は酸素中または大気中が好ましい。

【0049】本発明では前述のように製造することにより、目的とするリチウムマンガン複合酸化物を製造できる。さらに、本発明では、前記熱処理をおこなった後、粉砕などをおこなわなくても、高BET比表面積のものを得ることができるで、製造工程において粉砕が必要なく、粉砕による生成物の結晶構造の歪または欠陥が生じ難く、さらに不純物の混入がない性能のよいリチウム二次電池用材料を製造できる。

【0050】前記のようにして製造した該リチウムマンガン複合酸化物を用いてリチウム二次電池を作製できる。

【0051】本発明のリチウム二次電池で用いる負極には、リチウム又はリチウムを吸蔵放出可能な物質を用いる。例えば、リチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、リチウム/鉛合金、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素系材料等が例示される。

【0052】また、本発明のリチウム二次電池で用いる電解質としては、特に制限されないが、例えば、カーボネート類、スルホラン類、ラクトン類、エーテル類等の有機溶媒中にリチウム塩を溶解したものや、リチウムイオン導電性の固体電解質を用いることができる。

【0053】本発明のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いて、図1に示す電池を構成した。

【0054】図中において、1：正極用リード線、2：正極集電用メッシュ、3：正極、4：セパレータ、5：

7

負極、6：負極集電用メッシュ、7：負極用リード線、8：容器、を示す。

【0055】本発明のリチウムマンガ複合酸化物を正極活物質に用いることにより、従来のリチウムマンガ複合酸化物使用のリチウム二次電池では達成できなかった、3.5～4.2Vという高い作動電位のリチウム二次電池の構成が可能となった。

【0056】以下実施例を述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0057】

【実施例】本発明の実施例及び比較例におけるX線回折パターンは、以下の条件で測定した。

【0058】

測定機種：マックスサイエンス社 MXP-3

照射X線：Cu K $\alpha$ 線

測定モード：ステップスキャン

スキャン条件：毎秒0.02度

計測時間：3秒

測定範囲：2 $\theta$ として5度から80度

また、組成分析はICP分光法により、Mnの酸化度の測定は蔭酸法により測定した。

【0059】『スピネル型リチウムマンガ複合酸化物の合成』実施例1～5として、スピネル型リチウムマンガ複合酸化物を以下の方法で合成した。

【0060】実施例1

BET比表面積10m<sup>2</sup>/gの $\gamma$ -MnOOH（東ソー株式会社製）と硝酸リチウムをLiおよびMnのモル比がLi/Mn=0.50の割合で乳鉢でよく混合した後、大気中で室温から264℃まで2.5時間で昇温し、264℃で24時間保持した後取り出して放冷し、乳鉢でよく混合し、さらに、450℃まで4.5時間で昇温し、450℃で24時間保持した後取り出して放冷し、乳鉢でよく混合した。さらに、混合物を室温から650℃まで5.5時間で昇温し、650℃で24時間保持した。

【0061】得られた化合物のX線回折パターンを図2(a)に、結晶構造解析結果、化学組成分析結果およびBET比表面積測定結果を表1に示した。この結果より

8

生成物は、JCPDSカード35-782のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同様のX線回折パターンを示し、a軸長8.239オングストローム、結晶子径518オングストローム、組成分析の結果より、Li/Mn=0.50、Mnの酸化度はMnO<sub>2</sub>と表した場合にZ=1.77であった。以上より生成物はスピネル構造のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4.04</sub>であった。また、BET比表面積は5.4m<sup>2</sup>/gであった。

【0062】実施例2

10  $\gamma$ -MnOOHと硝酸リチウムをLiおよびMnのモル比がLi/Mn=0.50の割合で乳鉢でよく混合した後、大気中で室温から450℃まで4.5時間で昇温し、450℃で24時間保持した後取り出して放冷し、再度乳鉢でよく混合した。混合後室温から550℃まで5.5時間で昇温し、550℃で24時間保持した。

【0063】得られた化合物は実施例1と同様のものであり、a軸長8.230オングストローム、結晶子径404オングストローム、組成分析の結果より、Li/Mn=0.50、Mnの酸化度はMnO<sub>2</sub>と表した場合にZ=1.79であった。

【0064】以上より生成物はスピネル構造のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4.08</sub>であった。また、BET比表面積は7.6m<sup>2</sup>/gであった。

【0065】実施例3～5

30  $\gamma$ -MnOOHと硝酸リチウムをLiおよびMnのモル比がLi/Mn=0.55の割合で乳鉢でよく混合した後、大気中で室温から450℃まで4.5時間で昇温し、450℃で24時間保持した後取り出して放冷し、再度乳鉢でよく混合した。混合後、室温から550、650および750℃まで100℃/hで昇温し、各温度で24時間保持したものを実施例3～5とした。

【0066】得られた化合物は実施例1と同様のスピネル構造のリチウムマンガ複合酸化物であった。a軸長、結晶子径、組成およびBET比表面積を表1に示した。

【0067】

【表1】

	組 成	a 軸長 (Å)	結晶子径 (Å)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
実施例1	Li <sub>1.0</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4.04</sub>	8.238	518	5.4
実施例2	Li <sub>1.0</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4.08</sub>	8.230	404	7.6
実施例3	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4.15</sub>	8.220	380	7.0
実施例4	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4.15</sub>	8.230	504	5.5
実施例5	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4.15</sub>	8.233	599	3.9
実施例6	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4.13</sub>	8.218	402	4.2
実施例7	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4.17</sub>	8.223	521	6.4
比較例1	Li <sub>1.0</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4.00</sub>	8.249	615	1.5
比較例2	Li <sub>1.0</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4.00</sub>	8.249	581	0.6

## 【0068】実施例6

BET比表面積30m<sup>2</sup>/gのEMD（東ソー株式会社製電解二酸化マンガン、商品名：HHU）と硝酸リチウムをLiおよびMnのモル比がLi/Mn=0.55の割合で乳鉢でよく混合した後、大気中で室温から450℃まで4.5時間で昇温し、450℃で24時間保持した後取り出して放冷し、再度乳鉢でよく混合した。混合後室温から650℃まで6.5時間で昇温し、650℃で24時間保持した。

【0069】得られた化合物は実施例1と同様のものであり、a軸長8.218オングストローム、結晶子径505オングストローム、組成分析の結果より、Li/Mn=0.55、Mnの酸化度はMnO<sub>2</sub>と表した場合にZ=1.79であった。

【0070】以上より生成物はスピネル構造のLi<sub>1.1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4.13</sub>であった。また、BET比表面積は4.2m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0071】実施例7

EMDと炭酸マンガンをLiおよびMnのモル比がLi/Mn=0.55の割合で乳鉢でよく混合した後、大気中で室温から450℃まで4.5時間で昇温し、450℃で24時間保持した後取り出して放冷し、再度乳鉢でよく混合した。混合後室温から650℃まで6.5時間

で昇温し、650℃で24時間保持した。

【0072】得られた化合物は実施例1と同様のものであり、a軸長8.223オングストローム、結晶子径521オングストローム、組成分析の結果より、Li/Mn=0.55、Mnの酸化度はMnO<sub>2</sub>と表した場合にZ=1.81であった。

【0073】以上より生成物はスピネル構造のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4.17</sub>であった。また、BET比表面積は6.4m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0074】比較例1

γ-MnOOHと硝酸リチウムをLiおよびMnのモル比がLi/Mn=0.50の割合で乳鉢でよく混合した後、大気中で室温から900℃まで9時間で昇温し、900℃で24時間保持した。

【0075】得られた化合物のX線回折パターンを図2(b)に、結晶構造解析結果、化学組成分析結果およびBET比表面積測定結果を表1に示した。この結果より生成物は、JCPDSカード35-782のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同様のX線回折パターンを示し、a軸長8.249オングストローム、結晶子径615オングストローム、組成分析の結果より、Li/Mn=0.50、Mnの酸化度はMnO<sub>2</sub>と表した場合にZ=1.75であった。

11

【0076】以上より生成物はスピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であった。また、BET比表面積は $1.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0077】比較例2

$\text{Mn}_2\text{O}_3$ と炭酸リチウムをLiおよびMnのモル比がLi/Mn=0.50の割合で乳鉢でよく混合した後、大気中で室温から900℃まで9時間で昇温し、900℃で24時間保持した。

【0078】得られた化合物は比較例1と同様のスピネル構造のリチウムマンガ複合酸化物であった。a軸長、結晶子径、組成およびBET比表面積を表1に示した。

【0079】『電池の構成』実施例1～7および比較例1～2で得られたリチウムマンガ複合酸化物と、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックの混合物(商品名: TAB-2)を、重量比で2:1の割合で混合した。混合物75mgを $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で、20mmφのメッシュ(SUS 316)上にペレット状に成型した後、200℃で6時間、減圧乾燥処理を行った。

【0080】これを図1の3の正極に用いて、図1の5の負極にはリチウム箔(厚さ0.2mm)から切り抜いたリチウム片を用いて、電解液には六フッ化リン酸リチウムを $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度でプロピレンカーボネート溶媒に溶解したものを図1の4のセパレーターに含浸させて、断面積 $2.5\text{cm}^2$ の図1に示した電池を構成した。

【0081】『電池特性の評価』実施例1～7および比較例1～2で作製したリチウムマンガ複合酸化物を正極活物質に用いて電池を作製し、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の一定電流で、電池電圧が4.2Vから3.5Vの間で充放電を繰り返した。

【0082】表2に1サイクル目の放電容量に対する20サイクル目の放電容量の%を放電容量維持率として示した。

#### 【0083】

#### 【表2】

12

	充放電維持率 (20サイクル) (%)
実施例1	90.7
実施例2	86.7
実施例3	92.3
実施例4	95.3
実施例5	91.5
実施例6	87.5
実施例7	95.5
比較例1	72.1
比較例2	78.3

【0084】従来法では、20サイクルですでに1サイクル目の80%程度の放電容量維持率であるのに対して、本発明の実施例は90%前後の高い維持率を示した。

#### 【0085】

【発明の効果】本発明により、リチウム二次電池用の正極材料として、高い作動領域、多い放電容量およびサイクル安定性もつリチウム二次電池用リチウムマンガ複合酸化物およびその製造方法を提供することでき、さらに、このリチウムマンガ複合酸化物を正極に用いた、高出力、高エネルギー密度なリチウム二次電池を構成可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で構成した電池の実施態様を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 正極用リード線
- 2 正極集電用メッシュ
- 3 正極
- 4 セパレーター
- 5 負極
- 6 負極集電用メッシュ



7 負極用リード線

8 容器

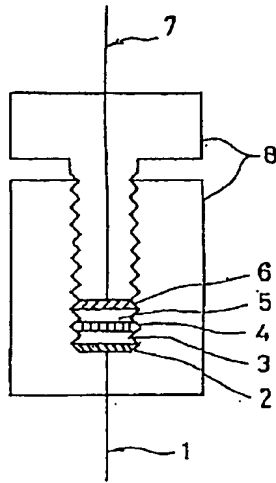
【図2】実施例1及び比較例1で得られたリチウムマンガ  
ン複合酸化物のX線回折図である。

【符号の説明】

(a) 実施例1

(b) 比較例1

【図1】



【図2】

